

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-201335

(P 2 0 0 3 - 2 0 1 3 3 5 A)

(43) 公開日 平成15年 7 月18日 (2003. 7. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08G 59/40		C08G 59/40	4D075
B05D 7/24	302	B05D 7/24	302 U 4F204
B29C 43/00		B29C 43/00	4J036
// B29K 63:00		B29K 63:00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁)

(21) 出願番号	特願2002-316072 (P 2002-316072)	(71) 出願人	000173751 財団法人川村理化学研究所 千葉県佐倉市坂戸631番地
(22) 出願日	平成14年10月30日 (2002. 10. 30)	(72) 発明者	原口 和敏 千葉県千葉市稲毛区長沼原町317- 1 - 4 - 901
(31) 優先権主張番号	特願2001-334477 (P 2001-334477)	(72) 発明者	王林 明 千葉県佐倉市大崎台 2 - 10 - 9 - 205
(32) 優先日	平成13年10月31日 (2001. 10. 31)	(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物、高いガラス転移温度と優れた力学的物性を有し、かつ優れた貯蔵安定性を有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物及びその製造方法、並びに該硬化性エポキシ樹脂組成物を用いた優れた耐熱性と力学物性を有する積層板を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と

(B) ホウ酸とホウ酸エステル of 少なくとも 1 種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物。前記 (A) と (B) が有機溶剤に均一に溶解した溶液から有機溶剤を除去し得られる硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法。基材シートの表面に前記硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、該未硬化塗膜層上に更に別の基材シートを重ね合わせ加熱圧着して硬化させる耐熱性積層シートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、

(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を含有することを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記アミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルのB₂O₃に換算した合計質量に対するホウ素の含有率がB₂O₃換算値で2～30質量%である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記(A)アミン変性エポキシ樹脂と前記(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が

(C)有機溶剤に均一に溶解した溶液状である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記(A)アミン変性エポキシ樹脂中に前記(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が均一に相溶又は微分散した粉末状である請求項1に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と

(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が

(C)有機溶剤に均一に溶解した溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することを特徴とする粉末状の硬化性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項6】 (A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、

(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種とを含有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより硬化させることを特徴とする成形された硬化物の製造方法。

【請求項7】 耐熱性基材シートの表面上に、(A)エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記(A)アミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることを特徴とする耐熱性積層シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その高い反応性と優れた樹脂特性から、積層板、封止材料、塗料、防食プライマー、接着材料、成形材料及び土木材料などの広い分野

で用いられている。近年、電子機器の高周波数化に伴う発熱や鉛フリーはんだ対応などの問題から、積層板、接着剤、塗料、バインダーなどに用いる材料として、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物の得られる硬化性エポキシ樹脂組成物の開発が求められている。

【0003】エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を改良する代表的な方法として、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤の混合系の中にホウ素化合物を添加する方法が知られている

(特許文献1)。しかし、このようにエポキシ樹脂とアミン系硬化剤の混合系に単にホウ素化合物を添加するだけでは、得られる硬化物のガラス転移温度は余り向上せず、硬化物の耐熱性は不十分である。また、ホウ素化合物の凝集物が不均一に分散することから硬化物は脆くなる。

【0004】また、エポキシ樹脂にポリアミンを反応させて得られるゲル硬化物を機械的に粉砕処理して超微粒子粉末とし、この超微粒子粉末の表面をホウ酸エステルでコーティング処理することにより潜在性硬化剤を製造し、この潜在性硬化剤をエポキシ樹脂の中に添加することにより硬化性エポキシ樹脂組成物の保存安定性を改良する方法が知られている(特許文献2)。しかしながら、この潜在性硬化剤は超微粒子状粉末であっても、本質的にゲル硬化物であるため、エポキシ樹脂に均一に相溶し得ない。更に、粉体の表面にコーティングされたホウ酸エステルがエポキシ樹脂の硬化時に顕著に凝集する。このことから、エポキシ樹脂の硬化性能が低下し、その結果、得られる硬化物のガラス転移温度は余り向上せず、硬化物の耐熱性は不十分である。また、ホウ酸エステルの顕著な凝集により硬化物は脆くなる。

【0005】

【特許文献1】特開平5-59261号公報

【0006】

【特許文献2】特開平6-73156号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、高いガラス転移温度を有すると共に、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する硬化物が得られる硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、高いガラス転移温度を有する耐熱性硬化物を得られるだけでなく、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する硬化物が得られ、更に優れた貯蔵安定性を有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を応用した耐熱性と力学物性に優れた配線基板用銅張り積層板等の積層板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目

的を達成すべく研究した結果、以下に述べる新しい技術的知見を見出した。即ち、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種との混合系は、容易に均一な混合系になることができる。しかも、この混合系においては、上記 (B) 成分の含有量を増やしても、(A) 成分中に (B) 成分が均一に相溶又は分散するため、エポキシ樹脂組成物の硬化時に (B) 成分が凝集することなく、(A)、(B) 両成分が均一に反応し、その結果得られる硬化物は、極めて高いガラス転移点と優れた耐熱性を獲得することができるだけでなく、優れた引っ張り強度や弾性率などの力学的物性をも獲得することができる。

【0009】本発明は、上記の技術的知見に基づいてなされたものであり、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有することを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0010】また、本発明は、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種が (C) 有機溶剤に均一に溶解した溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉砕することを特徴とする粉末状の硬化性エポキシ樹脂の製造方法を提供する。

【0011】更に、本発明は、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と、(B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有する粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を反応させることにより硬化させることを特徴とする成形された硬化物の製造方法を提供する。

【0012】更に、本発明は耐熱性基材シートの表面上に、(A) エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも 1 種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記 (A) アミン変性エポキシ樹脂と (B) ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも 1 種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることを特徴とする耐熱性積層シートの製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

【0014】【アミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるエポキシ樹脂】本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるエポキシ樹脂としては、1 分子中

に平均 2 個以上のエポキシ基を有する慣用のエポキシ樹脂を特別な限定なく使用できる。例えば、次に掲げる各種のエポキシ樹脂を単独又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

【0015】(1) フェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂：ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応により得られるフェノール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

【0016】(2) アルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂：

(a) ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラプロモビスフェノール-A、テトラフェニロールエタン等のフェノール化合物とアルキレンオキサイドとの付加反応により得られるポリオール、又は水添ビスフェノール A などのポリオールと、(b) エピクロルヒドリンとの反応により得られるアルコール系グリシジルエーテル型エポキシ樹脂。

【0017】(3) グリシジルエステル型エポキシ樹脂：ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のジグリシジルエステル型エポキシ樹脂。

【0018】(4) グリシジリアルミン型エポキシ樹脂：1, 3-ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジレイソシアヌレート、テトラグリシジリアルミノジフェニルメタン、トリグリシジリアルアミノフェノール等のグリシジリアルミン型エポキシ樹脂。

【0019】(5) 混合型エポキシ樹脂：アミノフェノール又はオキシ安息香酸とエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂；シクロペタジエンやジシクロペンタジエン骨格を有する脂環式型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂等の混合型エポキシ樹脂。

【0020】硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物が充分高いガラス転移温度と優れた耐熱性を獲得する為には、エポキシ樹脂のエポキシ基当量は好ましくは 100~2000、より好ましくは 130~1000、特に好ましくは 150~800 である。

【0021】【アミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるポリアミン】本発明で使用するアミン変性エポキシ樹脂の反応原料となるポリアミンは、エポキシ樹脂用アミン系硬化剤に限定されるものではなく、広い範囲のポリアミンを用いることができるが、一般にエポキシ樹脂用硬化剤として慣用されているポリアミンが使用しやすい。例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン又はメタンジアミンなどの脂肪族ポリアミ

ン；テトラエチレンペンタミンを脂肪酸や安息香酸で変性した脂肪族ポリアミン；フェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの芳香族アミン；ジシアンジアミド、シリコン系アミン、ポリメチレンアミン等が使用できる。なかでも、脂肪族ポリアミンがエポキシ樹脂変性の容易さからより好ましく用いられる。

【0022】アミン変性エポキシ樹脂の製造時におけるエポキシ樹脂とポリアミンの使用量の割合は、硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を効果的に高める観点から、エポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するポリアミンの活性水素原子当量数の比率（X）で10～100%が好ましく、20～80%がより好ましく、30～70%が特に好ましい。

【0023】本発明で使用するホウ酸としては、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸およびこれらの混合物が挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、例えば、一般式（1）で表される加水分解性のホウ素アルコキシド又はその部分加水分解物や、ホウ酸エステル、ホウ酸トリクレジル、ポロキシシ、ホウ酸無水物が挙げられ、なかでも一般式（1）で表されるホウ酸エステルや該ホウ酸エステルの部分加水分解物や部分重縮合物が好ましい。一般式（1）

【0024】

【化1】 $B(OR)_n(OH)_{3-n}$

【0025】（式中、nは1～3までの整数、Rは C_mH_{2m+1} のアルキル基であり、mは1～10の整数を表す）

なお、前記の部分重縮合物は、一般式（1）で表されるホウ酸エステル、水、溶媒、及び必要により酸又は塩基触媒を混合攪拌する方法によって得ることができる。

【0026】ホウ酸エステルの具体例としては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリオクチル、ホウ酸トリステアシル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリキシリル、ホウ酸トリベンジル等が挙げられる。これらのホウ酸及びホウ酸エステルは、単独又は2種以上組合せで使用できる。

【0027】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に用いるホウ酸及び／またはホウ酸エステルの量は、硬化性エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度を高めるために極めて重要である。本発明においては、ホウ酸及び／またはホウ酸エステルの含有量は、 B_2O_3 に換算した値で表す。 B_2O_3 換算の一例を挙げると、例えば $B(OH)_3$ 、100gは B_2O_3 換算で56.3gであり、 $B(OC_2H_5)_3$ 、100gは B_2O_3 換算で23.9gである。

【0028】硬化性エポキシ樹脂組成物中のアミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルの B_2O_3 に換算した合計質量に対するホウ素の含有率（Y）は、B

$_2O_3$ 換算値で、一般的には2～30質量%、好ましくは3～25質量%、より好ましくは3～20質量%、特に好ましくは5～15質量%である。ホウ素の含有量をこれらの範囲内に調整することにより硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を十分に高めることができる。また得られる硬化物に高い透明性を与える観点からは、ホウ素の含有量は2～20質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましい。ホウ素の含有量が30質量%を越えると、得られる硬化物が不均一になり、脆くなりやすい。

【0029】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するポリアミンの活性水素原子当量数の比率（X）の変化に応じて、アミン変性エポキシ樹脂とホウ酸及びホウ酸エステルの合計質量に対するホウ素の含有率（Y）の最適値が異なる。好ましい（X）と（Y）の関係を次に掲げる。

【0030】すなわち、（X）が40%未満である場合は、（Y）が2～30質量%であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましい。また、（X）が40～70%である場合は、（Y）が2～25質量%であることが好ましく、3～20質量%であることがより好ましい。また、（X）が70%を超える場合は、（Y）が2～20質量%であることが好ましく、2～15質量%であることがより好ましい。

【0031】更に本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、（X）が、好ましくは10～100%、より好ましくは20～80%、特に好ましくは30～70%の範囲内にあり、（Y）が、好ましくは3～25質量%、より好ましくは3～20質量%、特に好ましくは5～15質量%の範囲内にあり、且つ（X）及び（Y）が次式（1）及び（2）の関係を満足する範囲で、特に優れた保存安定性を達成することができる。

【0032】（式1）

$(X/2+Y) \leq H$

【0033】（式2）

$(X/20+Y) \geq L$

式中、Hは45、Lは5であり、より好ましくはHは43、Lは7である。

【0034】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、有機溶剤中でエポキシ樹脂とポリアミンとを反応させてアミン変性エポキシ樹脂を製造し、次いで、得られるアミン変性エポキシ樹脂の有機溶剤溶液中にホウ酸及び／又はホウ酸エステルを均一に溶解させることにより製造できる。

【0035】有機溶剤としては、エポキシ樹脂やポリアミンおよびホウ酸またはホウ酸エステルを均一に溶解できる非反応性の有機溶剤であれば、特に制限なく用いることができる。これら有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの炭素数1～6程度の低級アルコール、アセトン、テトラヒドロフラ

ン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルセルソルブなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上の混合で使用できる。

【0036】ここで低級アルコールの好ましい具体例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールである。ホウ酸を使用する場合は、少なくとも一部に低級アルコールを含む有機溶剤を使用することが、ホウ酸が均一に溶解した透明なエポキシ樹脂組成物の溶液を得るために特に有効である。

【0037】次に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物と粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の製造方法は、エポキシ樹脂とポリアミンを有機溶剤中で部分的に反応させて非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂を得る第1工程と、得られたアミン変性エポキシ樹脂の有機溶剤溶液にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を均一に溶解する第2工程とを含む。

【0038】前記第1工程及び第2工程は、いずれも25℃～120℃の温度範囲でおこなうことができる。第1工程の反応温度は、好ましくは30～100℃、より好ましくは35～90℃である。反応時間は一般的に0.05～40時間、より好ましくは0.1～30時間、特に好ましくは0.2～20時間である。

【0039】第2工程では、第1工程の反応溶液にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種をそのまま、もしくは予め有機溶剤に溶解させたものを攪拌しながら添加する。その際、ホウ酸エステルの場合は、必要に応じてホウ酸エステルの0.3～3倍モルの水を添加してもよい。得られた混合液を更に攪拌することによってアミン変性エポキシ樹脂中にホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を均一に溶解させることにより溶液状態のエポキシ樹脂溶液を製造することができる。

【0040】第2工程における攪拌は、得られるエポキシ樹脂溶液が均一、透明になるまで行うことが好ましい。攪拌の際、穏やかに加熱すると均一で透明なワニス形態のエポキシ樹脂溶液を調製することが容易となる。攪拌の際の加熱温度は25～120℃、好ましくは30～100℃、より好ましくは30～90℃である。攪拌時間は一般的に0.05～30時間、より好ましくは0.1～20時間、特に好ましくは0.2～10時間である。

【0041】第1工程および第2工程の攪拌温度がいずれも25℃未満では、特にホウ酸を用いた場合には、ホウ酸が溶解せず不透明なエポキシ樹脂溶液になったり、沈殿を生じたりする。またホウ酸エステルを用いた場合であっても、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を調製するための有機溶剤除去の際に、ホウ素化合物が凝集して相分離しやすい。特にホウ酸を用いる場合は、第1工程の反応温度を30℃～120℃で行うことが透明なエポキシ樹脂組成物溶液を得るために好ましい。一方、攪

拌温度が120℃を超えると硬化性エポキシ樹脂組成物がゲル化しやすく実用的でない。

【0042】第1工程および第2工程における攪拌は特に激しい攪拌を必要としないが、ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種をアミン変性エポキシ樹脂中に均一に溶解させるために十分な攪拌を適宜調節しながら行うことが重要である。攪拌が十分でないと、特にホウ酸は溶解せずに不透明なエポキシ樹脂溶液になり易く、またホウ酸エステルは有機溶剤除去後にミクロンサイズ以上の大きさで凝集し、いずれも高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂組成物の硬化物が得られない。

【0043】上述の方法により製造される溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、金属、セラミック、耐熱性プラスチック等の基材に対する耐熱性塗料として利用できるほか、ガラス繊維の耐熱性含浸剤としても利用することができる。

【0044】本発明の溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物の応用例の一つとして、耐熱性基材シートの表面上に、この溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設け、前記未硬化塗膜層の上に更に別の耐熱性基材シートを重ね合わせ、これら両耐熱性基材シートを加熱圧着して前記(A)アミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸又はホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより前記未硬化塗膜層を硬化させることにより耐熱性積層シートを製造することができる。

【0045】耐熱性基材シートとしては、銅、アルミ、チタン、セラミックなどの無機質材料や、耐熱性のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの有機質材料や、ガラス繊維強化ポリエステルやガラス繊維強化エポキシ樹脂などの有機・無機複合材料などから選ばれる耐熱性材料からなるシートが挙げられる。

【0046】例えば、本発明の液状の硬化性エポキシ樹脂組成物を銅箔に塗装したものをガラスクロス樹脂成形シートと重ねて、150℃、100MPaの条件で熱プレスすることにより、電子部品として有用な、銅貼積層板を作製することができる。

【0047】本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂は、(A)エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と(B)ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種が(C)有機溶剤に均一に溶解した前記の溶液から、前記有機溶剤を除去し、得られる固形状の硬化性エポキシ樹脂組成物を粉碎することにより製造できる。

【0048】溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物中の有機溶剤の除去は、熱風乾燥機、凍結乾燥機、真空乾燥機などを用いて慣用の方法で行うことができるが、溶液状の硬化性エポキシ樹脂組成物を大気雰囲気中、加熱ガス流通下もしくは減圧下に、30～150℃の温度範囲で加熱して有機溶剤を除去することが好ましい。有機溶剤の除去温度は有機溶剤の種類のほか、用いるポリアミン

の種類によっても好ましい範囲が異なるが、例えば、脂肪族ポリアミンの場合は40～120℃である。粉碎は公知慣用の方法で行うことができ、好ましくは平均粒径500μm以下に粉碎し、得られた粉末を減圧下に40～100℃の温度で更に乾燥させることが好ましい。

【0049】上述の方法により製造される粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を、加熱下に圧縮成形して前記アミン変性エポキシ樹脂と前記ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を反応させることにより硬化させ、耐熱性の硬化物を成形することができる。加熱温度は、用いるエポキシ樹脂やポリアミンにより異なり、特に限定されないが、通常130～200℃である。

【0050】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物よりもガラス転移温度が50℃～200℃高い硬化物を与え、ガラス転移温度が300℃を超える硬化物も得られる。

【0051】また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、高いガラス転移温度を有すると共に、引っ張り強度や弾性率などの優れた力学的物性を有する。すなわち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、標点間サンプル長15mm、厚み0.35mm、引っ張り速度2mm、測定温度25℃での引っ張り試験における引っ張り強度が、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度より、10MPa～20MPa高い特徴を有する。

【0052】また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り弾性率は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り弾性率より、300MPa～1000MPa大きい。また本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物と比べて、同等の引っ張り破断伸びを有する。

【0053】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれをも含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物と比べ、ガラス転移温度、引っ張り強度及び引っ張り弾性率のいずれもが20%～30%増加したものが得られる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、ホウ酸やホウ酸エステルを含まない以外は同一組成のエポキシ樹脂組成物の硬化物とほぼ同等の透明性を有する硬化物を与える。

【0054】さらに本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、高電気抵抗、低誘電率及び低誘電正接などの優れた電氣的性質、樹脂表面平滑性、低熱膨張、難燃性などの性質を有する。

【0055】また、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度と優れた力学特性を有

する硬化物を与える他に、優れた保存安定性を有し、製品の長期保存と移送流通に適する。すなわち、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は26℃で12ヶ月間保存しても、良好な加熱加工性を有し、粉末での長期の貯蔵および流通が可能である。

【0056】本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の優れた特性を有し、電気・電子部材をはじめ、一般の成形材料、塗料または接着剤等の広い分野で好ましく用いられる。より具体的には優れた耐熱性や力学物性を有する成形材料や接着材料、優れた電気物性や耐熱性を有する積層板材料、及び優れた耐熱性や力学物性を有する繊維強化成形材料などの用途が例示される。

【0057】

【実施例】本発明を実施例によって更に具体的に説明する。尚、例中の部または%は特に断りの無い限り質量基準である。また、以下の実施例において、各測定は下記の方法によって行った。

【0058】＜光透過率＞光透過率は日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて、厚さ100nmのフィルムの平行透過率を測定した。

＜顕微鏡観察＞硬化物の顕微鏡観察は、硬化物の超薄切片を作製し、光学顕微鏡（キーエンス社製VH5910）、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製）又は透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製JEM-200CX）を用いて行った。

【0059】＜動的粘弾性測定＞ガラス転移温度及び貯蔵弾性率（E'）は、固体動的粘弾性測定装置（セイコー電子工業株式会社製DMA-200）を用い、測定周波数1Hz、昇温速度2℃/分で測定した。なお、ガラス転移温度（Tg）はtanδピーク温度（tanδmax）とした。

【0060】＜引っ張り試験＞引っ張り試験は島津製作所株式会社製オートグラフAGS-Hを用いて、標点間サンプル長15mm、幅7mm、厚み約0.35mmとして、引っ張り速度2mm/分、試験温度25℃で測定し、引っ張り弾性率、破断伸び及び引っ張り強度を求めた。

【0061】＜電氣的性質＞誘電率及び誘電正接はジャパンイーエム社製誘電測定装置を用いて、2mm厚の成形板を周波数1MHz、25℃にて測定した。

【0062】（実施例1）ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850（大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量 190g/eq）100gと、脂肪族ポリアミン エピクロンB-053（大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量 77g/eq）32.4g（エポキシ当量比 80%）と、80gのテトラヒドロフラン（和光純薬工業株式会社製、試薬特級）とを混合し30℃にて8時間攪拌した。

【0063】次いで、ホウ酸エチルエステル（米国、ゲレスト社製）29.2g（Y値が5質量%）をエポキシ

樹脂溶液に滴下し、10分間攪拌して均質透明な溶液を得た。続いて24℃、空气中（湿度50％）にて該溶液を清浄なアルミ箔上にキャストし、12時間、溶媒キャストを行い、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。引き続き、150℃で2時間、更に180℃で2時間の熱処理を行い、該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物を得た。

【0064】得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は91.1％（100μm厚み換算）であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。硬化物の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡（25万倍）で観察したところ、全体均一で酸化ホウ素などのホウ素化合物の凝集は観測されなかった。硬化物を酸化雰囲気中、1000℃にて5時間焼成した所、質量残は4.2質量％であった。

【0065】厚み260μmの硬化物を用いて動的粘弾性測定（周波数1Hz）を行った。得られた貯蔵弾性率（ E' ）と $\tan \delta$ と温度との関係を図1に示す。図1の縦軸は貯蔵弾性率（ E' ）を横軸は温度（℃）である。なお、図1にはホウ酸エチルエステルを含まない以外は同じエポキシ樹脂組成の硬化物である比較例1の結果も併せて示す。比較例1では、 $\tan \delta$ のピーク温度（ T_g ）が92℃であるのに対し、実施例1の B_2O_3 換算5質量％を含む硬化物では280℃であった。ホウ素化合物との複合化によりエポキシ樹脂硬化物の耐熱性が大きく向上していることがわかる。

【0066】また、硬化物の引っ張り試験を行った結

果、強度71.4MPa、弾性率1.82GPa、破断伸び6.78％であり、ホウ酸エステルを用いないエポキシ樹脂硬化物（比較例1）の結果と比較して高い力学物性を示した。

【0067】（実施例2と3、及び比較例1～3）表1に示すように、実施例2と3は、ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850と、脂肪族ポリアミン エピクロンB-053を用い、ポリアミンとホウ酸エチルエステルの量を変えた以外は実施例1と同様の条件で硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。また、比較例1～3はホウ酸エチルエステルを含まない以外は実施例1～3と同様にしてエポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。ホウ酸エチルエステルを含まない比較例1～3のエポキシ樹脂硬化物の T_g に比べ、実施例1～3で得られたエポキシ樹脂硬化物の T_g が極めて高いことが明らかである。

【0068】また、実施例2で製造したエポキシ樹脂硬化物の30～230℃での熱膨張係数は $6.9 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。一方、比較例1で製造したエポキシ樹脂硬化物の30～80℃の熱膨張係数は $11.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、80～230℃の熱膨張係数は $20.4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ であった。実施例2のエポキシ樹脂硬化物は比較例1と比較して広い温度範囲において低い熱膨張を示した。

【0069】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
組成物	エポキシ樹脂	100g	同左	同左
	エポキシ基当量	190g/eq		
	ポリアミン	32.4g	20g	12.2g
	活性水素当量 (エポキシ基当量比)	77g/eq (80%)	(50%)	(30%)
有機溶剤		THF 80g	THF140g	MEK 80g 水9.7g
加熱攪拌条件(1)		30℃, 8h	30℃, 14h	30℃, 8h
ホウ酸エチルエステル (B_2O_3 換算比)		29.2g (5%)	56g (10%)	52.2g (7%)
加熱攪拌条件(2)		25℃, 10min	同左	同左
硬化物	T_g (℃)	280	277	249

【0070】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
組 成	エポキシ樹脂	100g	同左	同左
	エポキシ基当量	190g/eq		
	ポリアミン (エポキシ基当量比)	32.4g (80%)	20g (50%)	12.2g (30%)
	ホウ酸エチルエステル	無し(0%)		
	有機溶剤	THF 80g	THF140g	MEK 80g 水 9.7g
加熱攪拌条件(1)		30℃, 8h	30℃, 14h	30℃, 8h
加熱攪拌条件(2)		25℃, 10min	同左	同左
硬 化 物	T _g (℃)	92	86	47

【0071】表3に実施例1～3及びホウ酸エチルエステルを含まない比較例1～3で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率および破断伸びを示す。実施例1～3で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度と弾性率は、いずれも比較例1～3で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り強度と

弾性率よりも優れていた。また、実施例1～3で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率は、ホウ酸エチルエステルを含まない比較例1～3で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率とほぼ同等である。

【0072】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
光透過率 (%)	91	92	88	90	91	91
強度(Mpa)	71.4	68.5	67.4	50.9	48.0	36.2
弾性率(GPa)	1.82	2.54	2.62	1.19	1.06	0.82
破断伸び(%)	6.78	3.07	2.85	6.57	7.83	5.31

【0073】（実施例4と5）実施例4と5は、実施例1と同様のビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850と脂肪族ポリアミン エピクロンB-053を用い、表4に示すようにポリアミンとホウ酸エチルエステルの量を変えた以外は実施例1と同様の条件で硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を作成した。

40

【0074】

【表4】

		実施例4	実施例5
組成	エポキシ樹脂	100g	同左
	エポキシ基当量	190g/eq	
	ポリアミン	20g	20g
	活性水素当量 (エポキシ基当量比)	(50%)	(50%)
有機溶剤		THF 100g	THF 100g
加熱撹拌条件(1)		30℃, 8h	30℃, 8h
リン酸エステル (B ₂ O ₃ 換算比)		15.5g (3%)	10.3g (2%)
加熱撹拌条件(2)		25℃, 10min	25℃, 10min
硬化物	T _g (℃)	196	138

【0075】（実施例6～9）ビスフェノール型エポキシ樹脂（エピクロン850）、脂肪族ポリアミン（エピクロンB-053）及びホウ酸（米国、ゲレスト社製）を用い、表5に示す条件で実施例1とほぼ同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。キャスト前の溶液は均一透明溶液であった。得られた硬化物は透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有しており、ホウ酸を含まない以外は同じ組成の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物と比較して、より高いT_gと優れた力学物性を示した。硬化性エポキシ樹脂組成物と硬化物の評価結果を表5に示す。

【0076】

【表5】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
組成	エポキシ樹脂	100g	同左	同左	同左
	エポキシ基当量	190g/eq			
	ポリアミン	12.2g	20g	20g	20g
	活性水素当量 (エポキシ基当量比)	77g/eq (30%)	(50%)	(50%)	(50%)
有機溶剤		THF 100g	THF 100g	THF 100g MeOH 50g	MEK 100g MeOH 60g
加熱撹拌条件(1)		30℃, 8h	30℃, 8h	30℃, 8h	80℃, 1h
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		19.8g (9%)	16.1g (7%)	9.0g (4%)	54g (22%)
加熱撹拌条件(2)		30℃, 2h	25℃, 2h	25℃, 10min	35℃, 4h
硬化物	T _g (℃)	261	267	235	270

【0077】（実施例10と11、及び比較例4と5）
実施例10と比較例4ではジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（エピクロンHP-7200H-80M、登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ基当量276g/eq、固形分80.4%）、実施例11と比較例5ではクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロンN-673-70M、登録商標、大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ基当量214g/eq、固形分70.5%）を用いた以外は実施例1と同様にし

て硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を調製した。ホウ酸を含まない以外は実施例10と11と同一の組成の硬化性エポキシ樹脂組成物である比較例4と5の硬化物の結果を併せて表6に示す。また表7に実施例6～8、実施例10と11で得た硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率および破断伸びを示す。

【0078】

【表6】

		実施例10	比較例4	実施例11	比較例5
組成成分	エポキシ樹脂	100g	同左	100g	同左
	エポキシ当量	276g/eq		214g/eq	
	ポリアミン	13.95g	同左	18g	同左
	活性水素当量 (エポキシ当量比)	(50%)		(50%)	
有機溶剤		MEK 100g	同左	MEK 100g MeOH 22.5g	同左
加熱攪拌条件(1)		40℃, 14.5h	同左	同左	同左
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		10.7g (5%)	なし	23.3g (10%)	なし
加熱攪拌条件(2)		25℃, 4h	同左	同左	同左
硬化物	Tg (℃)	270.1	100.3	>300	117.2

【0079】

【表7】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例10	実施例11
光透過率(%)	86	88	93	89	90
強度(Mpa)	65.9	76.9	60.2	60.5	54.8
弾性率(GPa)	2.34	2.52	1.84	2.34	2.97
破断伸び(%)	3.41	4.13	4.67	2.62	2.02

【0080】実施例1～11で製造した硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物は、クラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。また、比較例1～5で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物もいずれも透明で、クラック、しわ、気泡等のない良好な形態を有していた。透過型電子顕微鏡にて50万倍で観察した結果、実施例1～11で製造されたエポキシ樹脂組成物の硬化物はホウ素化合物由来の微粒子は全く観測されなかった。

【0081】実施例1で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物を酸化雰囲気中、10℃/分で昇温し1000℃にて1時間焼成して焼成物を得た。該焼成物の質量と該焼成物を赤外線吸収スペクトルで分析してB₂O₃の濃度を測定した結果、該硬化物中に含まれるホウ素の含有率はB₂O₃換算質量で4.8質量%であった。また、実施例5で得たエポキシ樹脂組成物の硬化物について実施例1と同様に焼成及び測定を行った結果、該硬化物中に含まれるホウ素の含有率はB₂O₃換算質量で1.9質量%であった。

【0082】(比較例6)ビスフェノール型エポキシ樹脂「エピクロン850」100gと、脂肪族ポリアミン

(エピクロンB-053)20gとを、MEK(メチルエチルケトン、和光純薬工業株式会社製、試薬特級)100gに25℃で混合し、直ちにホウ酸16.1gを加え、25℃で10分間攪拌した以外は、実施例7と同様にして硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。調製したエポキシ樹脂組成物を直ぐ硬化させて得た硬化物のガラス転移温度は82℃であった。また、硬化物の表面や断面を光学顕微鏡(175倍)及び走査型電子顕微鏡(1000倍)で観察したところ、数μm～十数μmのホウ素化合物の凝集が観察された。

【0083】(実施例12)ビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン850(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量190g/eq)40gと、脂肪族ポリアミン エピクロンB-053(大日本インキ化学工業株式会社製、活性水素当量77g/eq)8.2g(エポキシ当量比=50%)と、36gのメチルエチルケトンとを混合した溶液を調製し、30℃で12時間攪拌した。

【0084】続いて溶液を攪拌しながら、ホウ酸6.4g(Y値が7質量%)を徐々に添加し4時間攪拌した。

続いて、メタノール 3 g を滴下して、30 分間攪拌して均一透明溶液を得た。得られた均一透明溶液をトレーに流延し、30℃、大気中にて 15 時間溶媒キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて 50℃で 3 時間、更に 80℃で 3 時間処理した後、試料を 180 μm 以下の大きさに粉碎した。次いで粉末を 60℃で 2 時間真空乾燥して粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。なお、上記条件は $X=50$ 、 $Y=7$ であり、式 1 と式 2 では、 $(X/2 + Y) = 32$ 、かつ $(X/20 + Y) = 9.5$ である。

【0085】この粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を酸化雰囲気中、1000℃まで昇温し、1000℃にて 5 時間焼成した所、灰色がかった黒色の焼成物を得られ、その焼成物の質量は該粉末の 6.51 質量%であった。次に、得られた粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を 150℃で熱プレスすることによりフィルム状または板状のエポキシ樹脂組成物の硬化物を調製した。プレスサンプルを引き続き 150℃で 2 時間、180℃で 2 時間熱処理した。得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は 92.6% (100 μm 厚み換算) であった。また、クラックやしわ、気泡なども無く良好な表面形態を示し、この透明なエポキシ樹脂組成物の硬化物の超薄切片を作成し 50 万倍の透過型電子顕微鏡にて観察したが、微粒子は観測されなかった。

【0086】厚み 193 μm の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物からなるフィルムを用いて、動的粘弾性測定

(周波数 = 1 Hz) を行った。ガラス転移温度は 256.2℃であった。貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ と温度との関係を図 2 に示す。得られた硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の引っ張り試験を行った結果、強度は 80.2 MPa、弾性率は 2.23 GPa、破断伸びは 5.04% であった。誘電率測定では 3.2、誘電正接 0.022 が得られた。次に、ホウ酸を含まない以外は実施例 12 と同じ組成の硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて実施例 12 と同様にして調製した比較例 7 と、表に記載した組成の違い以外は実施例 12 と同様にして調製した粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物である実施例 13 と 17 を表 8 に示す。

10

【0087】なお、実施例 17 ではエポキシ樹脂として、「エピクロン 1121N-80M」(登録商標、大日本インキ化学工業株式会社性、エポキシ基当量 493 g/eq) 125 g (固形分 100 g) を用い、溶液を攪拌しながら、表 8 に示した量のホウ酸を徐々に添加、混合攪拌した。さらに、メタノール 3 g を滴下して、30 分間攪拌して均一透明溶液を得た。また実施例 12 と同じビスフェノール型エポキシ樹脂エピクロン 850 を用い、温度条件を変えた以外は実施例 12 と同様にして調製した粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物の実施例 14 ~ 16 を同じく表 9 に示す。加熱温度が高いほど加熱攪拌処理時間は短くてよいことがわかる。

20

【0088】

【表 8】

		実施例 12	比較例 7	実施例 13	実施例 17
組 成	エポキシ樹脂	40g	同左	100g	100g
	エポキシ基当量	190g/eq		同左	493 g/eq
	ポリアミン	8.2g	同左	12.2g	7.8g
	活性水素当量 (エポキシ基当量比)	77g/eq (50%)		同左 (30%)	同左 (50%)
有機溶剤		MEK 36g	同左	THF 130g MeOH 20g	MEK 90g MeOH 30g
加熱攪拌条件 (1)		30℃, 12h	同左	30℃, 30h	30℃, 12h
ホウ酸 (B_2O_3 換算比)		6.44g (7%)	なし	22.2g (10%)	14.4g (7%)
加熱攪拌条件 (2)		MeOH 3g 30℃, 15h	同左	同左	同左
$(X/2+Y)$ 値		32	50	25	32
$(X/20+Y)$ 値		9.5	0	11.5	9.5
硬 化 物	T_g (℃)	256.2	87	233.2	193.8

【0089】

【表 9】

		実施例14	実施例15	実施例16
組成物	エポキシ樹脂	100g	同左	同左
	硬化剤当量	190g/eq		
	ポリアミン	20g	同左	同左
	活性酸素当量 (硬化剤当量比)	77g/eq (50%)		
有機溶剤		MEK 100g	同左	同左
加熱攪拌条件(1)		40℃, 14.5h	60℃, 3h	80℃, 1h
ホウ酸 (B ₂ O ₃ 換算比)		16.1g (7%)	同左	同左
加熱攪拌条件(2)		25℃, 4h	同左	同左
(X/2+Y) 値		32	同左	同左
(X/20+Y) 値		9.5	同左	同左
硬化物	T _g (℃)	260.5	259.1	256.4

【0090】表10に実施例12と14で得た硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率及び破断伸びを示す。

【表10】

	実施例 12	実施例 14
光透過率(%)	92.6	93
強度(Mpa)	80.2	78.5
弾性率(Gpa)	2.23	2.49
破断伸び(%)	5.04	4.23

【0091】(実施例18) エポキシ樹脂(エピクロン850) 40gと脂肪族ポリアミン(エピクロンB-053) 8.2gと、THF 32gとを混合し、30℃、14時間攪拌した。続いて、ホウ酸エチルエステル(ゲレスト社製) 15.2g (Y値が7%)をエポキシ樹脂溶液に攪拌しながら添加した。続いて、エポキシ樹脂溶液にTHF 8gと水5.6gからなる水溶液を滴下し、均一溶液になるまで攪拌した。

【0092】得られた均一透明溶液をトレーに流延し、大気中、30℃で15時間、溶剤キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃で各1時間処理した後、得られた試料を180μm以下の大きさに粉碎し、引き続き真空

下80℃で2時間乾燥し、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。なお、X、Y値は実施例1と同じである。

【0093】この粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を酸化雰囲気中、1000℃まで昇温し、1000℃で5時間焼成した所、灰色がかった黒色の焼成物が得られ、その焼成物の質量は該粉末の6.24質量%であった。

30 【0094】次に、得られた粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を165℃で熱プレスしてフィルム状または板状のエポキシ樹脂硬化物を調製した。このプレスサンプルを引き続き150℃にて2時間、さらに180℃にて2時間熱処理して得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は93.9%(100μm厚み換算)であった。また、クラックやしわ、気泡などもなく良好な形態を示した。耐熱性にも優れ、動的粘弾性の測定によるガラス転移温度は249.3℃であった。

【0095】引っ張り試験を行った結果、強度は69.5MPa、弾性率は1.74GPa、破断伸びは5.06%であった。更にこの粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を3ヶ月常温で保持し、加熱成形及び硬化物の物性測定を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られ、保存安定性に優れていることが確認された。

【0096】

【表11】

		実施例18	実施例19	実施例20
組成成分	エポキシ樹脂	40g	100g	150g
	硬化剤当量	190g/eq	同左	同左
	ポリアミン	8.2g	12.2g	42.6g
	活性酸素当量 (硬化剤当量比)	77g/eq (50%)	同左 (30%)	同左 (70%)
	有機溶剤	THF 32g	THF 50g	THF 130g MeOH 45g
加熱撹拌条件(1)		30℃, 14h	30℃, 30h	30℃, 30h
ホウ素化合物 (B ₂ O ₃ 換算比)		ホウ酸エチルエステル 15.2g (7%)	ホウ酸エチルエステル 52.3g (10%)	ホウ酸 18g (5%)
加熱撹拌条件(2)		30℃, 15h	同左	30℃, 15h
(X/2+Y) 値		32	25	40
(X/20+Y) 値		9.5	11.5	8.5
硬化物	Tg (℃)	249.3	229.3	212.8

【0097】（実施例19と20）表11に示した条件で行った以外は実施例18と同様にして混合液を調製し、得られた均一透明溶液をトレーに流延し、大気中30℃で15時間、溶媒キャストを行った。引き続き、熱風乾燥機にて50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃で各1時間処理した後、得られた試料を180μm以下の大きさに粉碎した。次いで粉末を80℃で2時間真空乾燥して粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。次に、粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を165℃で熱プレスすることによりフィルム状または板状のエポキシ樹脂硬化物を調製した。プレスサンプルを引き続き150℃で2時間、180℃で2時間熱処理した。表12に実施例18で得た硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の光透過率、引っ張り強度、弾性率及び破断伸びを示す。

【0098】

【表12】

	実施例18
光透過率(%)	94
強度(Mpa)	69.5
弾性率(Gpa)	1.74
破断伸び(%)	5.06

【0099】実施例12～20で製造した硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物はクラックやしわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示し、透過型電子顕微鏡にて50万倍で観察した結果、微粒子は観測されなかった。一

方、比較例6で得た粉末状のエポキシ樹脂組成物を150℃、165℃又は180℃で熱プレスしたが、いずれの場合も十分に熔融せず、外観良好なフィルム状の硬化物は得られなかった。また、引っ張り試験では、直ぐにサンプルが破損し物性値は測定できなかった。このようにホウ酸またはホウ酸エステルのいずれをも含まないエポキシ樹脂組成物粉末は加熱成形性に劣り、良好な表面平滑性やボイドレスの成形フィルムを得ることはできなかった。

【0100】（実施例21）実施例12で得た粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を常温（26℃）にて6ヶ月間保持したあと、熱プレス成形および熱処理を実施例12と同様にして行った。熱プレス時の加熱熔融性は実施例12の場合と同様であり、得られた硬化物は透明性に優れ、可視光域での光透過率は92.0%（100μm厚み換算）であった。また、クラック、しわ、気泡なども無く、良好な表面形態を示した。ガラス転移温度は257.1℃であり、引っ張り強度は81.3MPa、弾性率は2.34GPa、破断伸びは5.0%であり、実施例12とほぼ同じ結果が得られ、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は優れた保存安定性を有することが確認された。

【0101】また同様に実施例13～20で得た粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物を常温（26℃）にて12ヶ月保存した後、加熱成形及び硬化物の物性測定を行ったところ、これらの粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物も実施例12の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物と同様に優れた物性を維持し、保存安定性に優れていること

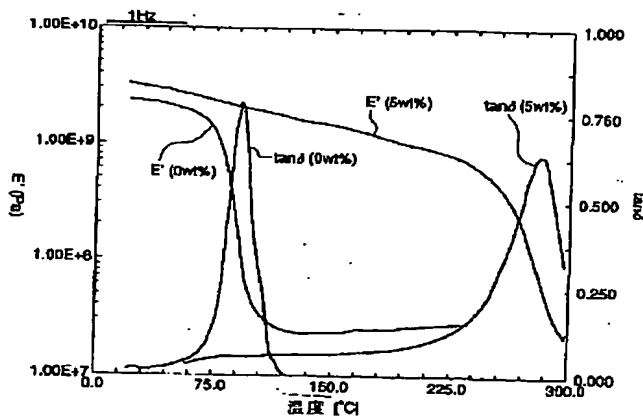
がわかった。

【0102】（実施例22）THF 100 gの代わりに、メチルエチルケトン 50 gとメタノール 15 gを用いること以外は実施例7と同様にして、均一透明な硬化性エポキシ樹脂組成物の溶液を調製した。該溶液を、室温にて0.2 mmのアプリケーターを用いて銅箔（32ミクロン厚み）に塗装し、次いで真空乾燥機中で室温および60℃で計6時間乾燥して、硬化性エポキシ樹脂組成物の未硬化塗膜層を設けた銅箔を得た。未硬化塗膜層の厚みは約50 μmであった。該塗装銅箔をガラスクロス樹脂成形板と重ねて、150℃、100 MPaの条件で熱プレスすることにより、銅貼積層板を作製した。得られた銅貼積層板を100℃水蒸気中で2時間処理した後、260℃の半田浴に30秒浸漬する耐湿耐半田試験を行った。その結果、膨れ、気泡、クラックなどの発生のない良好な耐湿耐半田性を示した。また90度剥離試験においても高い接着性を示し銅貼積層板として良好であった。

【0103】（実施例23）低臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピクロン112 1N-80M：大日本インキ化学工業株式会社製：エポキシ当量493 g/e q）を22.5 g（樹脂固形分で18 g）と、脂肪族ポリアミン（エピクロンB-053：大日本インキ化学工業株式会社製）を2.25 g（エポキシ当量比＝80％）と、メチルエチルケトン 8.1 gとを混合し、30℃で15時間攪拌した。次いで、メタノール 3.6 gとホウ酸 3.22 g（Y値が5質量％）とを添加し、更に30℃で2時間攪拌して、均一透明な硬化性エポキシ樹脂組成物の溶液を得た。該溶液を用いて実施例22と同様にして銅貼積層板を作製し、耐湿耐半田試験と90度剥離試験を行った結果、該銅貼積層板は実施例22と同様な優れた耐湿耐半田性及び接着性を示した。

【0104】

【図1】



【発明の効果】本発明の（A）エポキシ樹脂とポリアミンを反応させて得られる非ゲル状のアミン変性エポキシ樹脂と（B）ホウ酸とホウ酸エステルの少なくとも1種を含有する硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて極めて高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて50℃～200℃高いガラス転移温度を有する硬化物を与える。

【0105】また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は高いガラス転移温度と共に優れた力学物性を持つエポキシ樹脂硬化物を与える。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、ホウ酸とホウ酸エステルのいずれも含まぬ以外は同じ組成のエポキシ樹脂組成物に比べて、50℃～200℃高いガラス転移温度を有し、かつ引っ張り強度が10 MPa～20 MPa大きく、また引っ張り弾性率が300 MPa～1000 MPa大きいエポキシ樹脂硬化物を与える。

【0106】また、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、高いガラス転移温度と優れた力学物性を持つ硬化物を与える特性に加えて、保存安定性と流通移送性に優れる。即ち、本発明の粉末状の硬化性エポキシ樹脂組成物は、26℃で12ヶ月間保存した後も良好な加熱加工性を有し長期保存と流通移送に好適である。

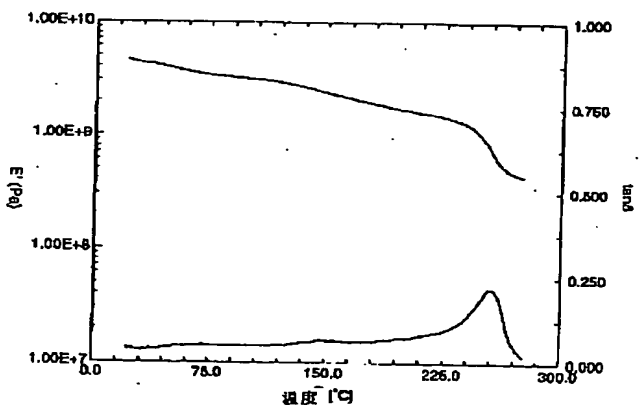
【0107】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率（E'）とtan δと温度との関係を示す図である。

【図2】実施例12で得られたエポキシ樹脂硬化物の貯蔵弾性率（E'）とtan δと温度との関係を示す図である。

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 BB05Z BB26Z CA03 CA18
DA03 DA06 DB06 DB14 DB48
DB53 DB61 DC19 DC21 EA02
EA07 EB33 EB34 EC01 EC07
EC37 EC54
4F204 AA39J AB16 AB19 FA01
FB01 FE30 FF01 FN11 FN15
4J036 AD08 AD09 AF06 AF07 AH02
AH07 AH08 AH09 AH10 AH19
AJ08 CB05 DB03 FA03 GA06
HA12 JA01 JA06 JA07 JA08